

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-121417

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

(21)Application number : 09-277555

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 09.10.1997

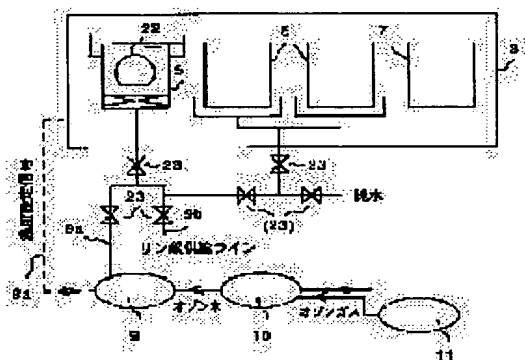
(72)Inventor : KONISHI TOUKO  
BAN KOJI  
ASAOKA YASUHIRO

## (54) TREATING SYSTEM AND TREATING METHOD FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATES

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent a surface of a semiconductor substrate from being damaged, by dissolving ozone into a chemical liquid or pure water, and controlling the concentration of the ozone by irradiating ultraviolet rays to the ozone dissolved chemical liquid or pure water, for treating the semiconductor substrate.

**SOLUTION:** A substrate treating system comprises a step for generating ozone gas by means of an ozone gas generating means 11, and a step for introducing the ozone gas to an ejector 10 for dissolving ozone, which has a dissolution film made of a polyolefin material. The ozone gas is dissolved in pure water in the ejector 10, followed by irradiating ultraviolet rays by means of an ultraviolet irradiation means 9 to decompose the ozone in the ozone water, thereby supplying ozone water of a given concentration to a substrate treating unit 8. In this way, with the supply of the ozone water of the given concentration to phosphoric acid of high temperature, a silicon oxide film is formed on the surface of a silicon substrate, so that the surface of the silicon substrate is prevented from being directly exposed to the high temperature phosphoric acid, thus preventing the surface of the silicon substrate from being damaged.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-121417

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 L 21/304

識別記号

3 4 1

F I

H 0 1 L 21/304

3 4 1 L

3 4 1 S

3 4 1 T

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-277555

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 10 月 9 日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号

(72) 発明者 小西 隆子

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 伴 功二

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 浅岡 保宏

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

菱電機株式会社内

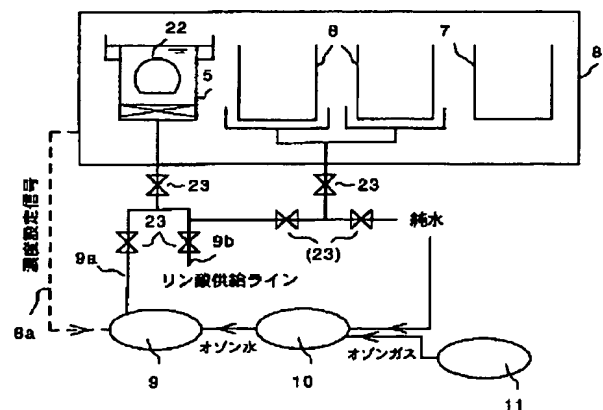
(74) 代理人 弁理士 高田 守 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 半導体基板の処理システムおよび処理方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体基板のウェット洗浄およびエッチングプロセスにおいて、基板表面荒れを防止し歩留まりを向上させる処理システムを得る。

【解決手段】 オゾン発生手段 11 と、このオゾンを半導体基板の処理用の薬液又は純水に溶解させるエジェクタ 10 と、オゾンが溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して薬液又は純水中のオゾンの濃度を制御する紫外線照射手段 9 と、オゾン濃度が制御された薬液又は純水により半導体基板を処理する処理槽 5 とを備えた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オゾンが発生させるオゾン発生手段と、このオゾンを半導体基板処理用の薬液又は純水に溶解させるオゾン溶解手段と、上記オゾンが溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して上記薬液又は純水中のオゾンの濃度を制御する濃度制御手段と、上記オゾン濃度が制御された薬液又は純水が供給され内部に収納された半導体基板を処理する基板処理槽とを備えたことを特徴とする半導体基板の処理システム。

【請求項 2】 上記オゾン溶解手段としてエジェクタを用いることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 3】 上記エジェクタの溶解膜としてポリオレフィンを用いることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 4】 上記オゾンの濃度制御手段は、紫外線の照射量を制御してオゾン濃度を制御するようにしたことを特徴とする 1 ～ 3 のいずれかに記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 5】 酸素が発生させる酸素発生手段と、この酸素を半導体基板処理用の薬液又は純水に溶解させる酸素溶解手段と、上記酸素が溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して活性酸素種を発生させ、かつその濃度を制御する濃度制御手段と、上記活性酸素種の濃度が制御された薬液又は純水が供給され内部に収納された半導体基板を処理する基板処理槽とを備えたことを特徴とする半導体基板の処理システム。

【請求項 6】 上記酸素溶解手段としてエジェクタを用いることを特徴とする請求項 5 に記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 7】 上記エジェクタの溶解膜としてポリオレフィンを用いることを特徴とする請求項 6 に記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 8】 上記活性酸素種の濃度制御手段は、紫外線の照射量を制御してオゾン濃度を制御するようにしたことを特徴とする 5 ～ 7 のいずれかに記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 9】 上記基板処理槽としてバッチ処理型の処理槽を備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 10】 上記基板処理槽としてスピン式の枚葉処理型の処理槽を備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 11】 上記薬液のいずれかとしてリン酸を供給するリン酸供給手段を備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 12】 上記薬液のいずれかとしてフッ化水素酸を供給するフッ化水素酸供給手段を備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の半導体基板の

処理システム。

【請求項 13】 上記フッ化水素酸供給手段が、供給するフッ化水素酸の濃度変化を制御することができるようにしたことを特徴とする請求項 12 に記載の半導体基板の処理システム。

【請求項 14】 オゾンが発生させるステップと、上記オゾンで半導体基板処理用の薬液又は純水に溶解させるステップと、上記オゾンが溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して上記薬液又は純水中のオゾンの濃度を制御するステップと、上記オゾン濃度が制御された薬液又は純水を用いて半導体基板を処理するステップとを含むことを特徴とする半導体基板の処理方法。

【請求項 15】 上記オゾンの濃度制御を、紫外線の照射量を制御して行うようにしたことを特徴とする請求項 14 に記載の半導体基板の処理方法。

【請求項 16】 酸素が発生させるステップと、上記酸素を半導体基板処理用の薬液又は純水に溶解させるステップと、上記酸素が溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して活性酸素種を発生させ、かつその濃度を制御するステップと、上記活性酸素種の濃度が制御された薬液又は純水を用いて半導体基板を処理するステップとを含むことを特徴とする半導体基板の処理方法。

【請求項 17】 上記活性酸素種の濃度制御を、紫外線の照射量を制御して行うようにしたことを特徴とする請求項 16 に記載の半導体基板の処理方法。

【請求項 18】 上記薬液のいずれかとしてリン酸を用いることを特徴とする請求項 14 ～ 17 のいずれかに記載の半導体基板の処理方法。

【請求項 19】 上記薬液のいずれかとしてフッ化水素酸を用いることを特徴とする請求項 14 ～ 17 のいずれかに記載の半導体基板の処理方法。

【請求項 20】 上記フッ化水素酸の濃度変化を制御するようにしたことを特徴とする請求項 19 に記載の半導体基板の処理方法。

【請求項 21】 上記フッ化水素酸の濃度の増減と上記オゾン濃度又は活性酸素種の濃度の増減とを逆方向に制御するようにしたことを特徴とする請求項 20 に記載の半導体基板の処理方法。

【請求項 22】 上記フッ化水素酸の濃度の増減と上記オゾン濃度又は活性酸素種の濃度の増減とを逆方向にかつ繰り返すように制御することを特徴とする請求項 20 に記載の半導体基板の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、半導体基板の洗浄あるいはエッチング処理をする半導体基板の処理システムに関するものである。さらに、詳しくは、半導体基板を洗浄あるいはエッチング処理するラインにおける半導体基板の洗浄／エッチング装置および洗浄／エッチング方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスにおいて、半導体基板あるいは半導体ウェーハのウエット洗浄およびエッチング工程は非常に重要なプロセスである。デバイスが微細化され、より高性能な洗浄やエッチングが求められることから、半導体製造プロセスにおけるウエット洗浄およびエッチング工程では、それぞれの目的に合わせて多種多様な薬液が用いられるようになった。半導体プロセスにおけるウエット洗浄およびウエットエッチング工程では、アンモニア水、塩酸、過酸化水素水、フッ化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸等、多種類の薬液が使用されている。

【0003】たとえば、パーティクル除去のためには、APM洗浄（アンモニア＋過酸化水素水＋水の混合液による洗浄）が用いられることが多く、金属不純物除去目的では、SPM洗浄（硫酸＋過酸化水素水の混合液による洗浄）、HPM洗浄（塩酸＋過酸化水素水＋水の混合液による洗浄）が一般的に採用されている。

【0004】また、シリコン酸化膜のウエットエッチングには、フッ化水素酸と水の混合液や、バッファードフッ酸（フッ化アンモニウム＋フッ化水素酸＋水の混合液）によって行われることが多く、シリコン窒化膜のウエットエッチングでは高温のリン酸が一般的に用いられている。このように、洗浄およびウエットエッチング工程では、他種類の薬液が不可欠な材料になっている。

【0005】次に、近年、有機不純物除去の目的でオゾン水による洗浄が開発されている。図8は、従来のオゾン水による洗浄システムの概略構成を示す図である。洗浄装置1で、所望のオゾン濃度を設定すると、その信号が信号経路4を通じてオゾンガス発生手段2に伝達される。濃度設定信号を受け取ったオゾンガス発生手段2は、オゾンガスを設定量発生させるために放電電圧を調整する。発生したオゾンガスはオゾン溶解手段3で溶解膜を通して純水中に溶解させられオゾン水となり、洗浄装置1に供給される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】この場合、洗浄装置1で設定したオゾン濃度はオゾンガス発生手段2の放電電圧によって調整されるが、放電電圧が安定するまでに時間がかかることと、オゾン溶解手段3とオゾンガス発生手段の間が離れているために設定量のオゾンガスがオゾン溶解手段3に導入されるまでに時間がかかることによって、洗浄装置1に所望のオゾン濃度のオゾン水が供給されるまでに数分間の安定時間が必要になっている。

【0007】なお、基板処理用の薬液または純水にオゾンを含ませるようにした従来例としては、特開昭60-239028号公報、米国特許第5,567,244号公報等があるが、オゾン濃度を自由にかつ速やかに制御することが困難であるなどの問題があった。

【0008】この発明は、半導体基板のウエット洗浄お

よびエッチングプロセスにおいて、基板表面の荒れを防止し歩留まりを向上させる半導体基板の処理システムおよび処理方法を提供しようとするものである。また、その手段としてオゾンあるいはオゾン含む活性酸素種を用い、オゾンあるいはオゾン含む活性酸素種の濃度を自由に変化させ、かつ、スループットを向上させることができる処理システムおよび処理方法を提供しようとするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】この発明の半導体基板の処理システムは、オゾンを発生させるオゾン発生手段と、このオゾン半導体基板処理用の薬液又は純水に溶解させるオゾン溶解手段と、上記オゾンが溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して上記薬液又は純水中のオゾンの濃度を制御する濃度制御手段と、上記オゾン濃度が制御された薬液又は純水が供給され内部に収納された半導体基板を処理する基板処理槽とを備えたことを特徴とするものである。

【0010】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記オゾン溶解手段としてエジェクタを用いることを特徴とするものである。

【0011】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記エジェクタの溶解膜としてポリオレフィンを用いることを特徴とするものである。

【0012】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記オゾンの濃度制御手段が、紫外線の照射量を制御してオゾン濃度を制御するようにしたことを特徴とするものである。

【0013】また、この発明の半導体基板の処理システムは、酸素を発生させる酸素発生手段と、この酸素を半導体基板処理用の薬液又は純水に溶解させる酸素溶解手段と、上記酸素が溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して活性酸素種を発生させ、かつその濃度を制御する濃度制御手段と、上記活性酸素種の濃度が制御された薬液又は純水が供給され内部に収納された半導体基板を処理する基板処理槽とを備えたことを特徴とするものである。

【0014】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記酸素溶解手段としてエジェクタを用いることを特徴とするものである。

【0015】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記エジェクタの溶解膜としてポリオレフィンを用いることを特徴とするものである。

【0016】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記活性酸素種の濃度制御手段が、紫外線の照射量を制御してオゾン濃度を制御するようにしたことを特徴とするものである。

【0017】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記基板処理槽としてバッチ処理型の処理槽を備えたことを特徴とするものである。また、この発明の半

導体基板の処理システムは、上記基板処理槽としてスピン式の枚葉処理型の処理槽を備えたことを特徴とするものである。

【0018】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記薬液のいずれかとしてリン酸を供給するリン酸供給手段を備えたことを特徴とするものである。

【0019】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記薬液のいずれかとしてフッ化水素酸を供給するフッ化水素酸供給手段を備えたことを特徴とするものである。

【0020】また、この発明の半導体基板の処理システムは、上記フッ化水素酸供給手段が、供給するフッ化水素酸の濃度変化を制御することができるようにしたことを特徴とするものである。

【0021】次に、この発明の半導体基板の処理方法は、オゾンが発生させるステップと、上記オゾン在半導体基板処理用の薬液又は純水に溶解させるステップと、上記オゾンが溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して上記薬液又は純水中のオゾンの濃度を制御するステップと、上記オゾン濃度が制御された薬液又は純水を用いて半導体基板を処理するステップとを含むことを特徴とするものである。

【0022】また、この発明の半導体基板の処理方法は、上記オゾンの濃度制御を、紫外線の照射量を制御して行うようにしたことを特徴とするものである。

【0023】また、この発明の半導体基板の処理方法は、酸素が発生させるステップと、上記酸素を半導体基板処理用の薬液又は純水に溶解させるステップと、上記酸素が溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して活性酸素種が発生させ、かつその濃度を制御するステップと、上記活性酸素種の濃度が制御された薬液又は純水を用いて半導体基板を処理するステップとを含むことを特徴とするものである。

【0024】また、この発明の半導体基板の処理方法は、上記活性酸素種の濃度制御を、紫外線の照射量を制御して行うようにしたことを特徴とするものである。また、この発明の半導体基板の処理方法は、上記薬液のいずれかとしてリン酸を用いることを特徴とするものである。

【0025】また、この発明の半導体基板の処理方法は、上記薬液のいずれかとしてフッ化水素酸を用いることを特徴とするものである。

【0026】また、この発明の半導体基板の処理方法は、上記フッ化水素酸の濃度変化を制御するようにしたことを特徴とするものである。

【0027】また、この発明の半導体基板の処理方法は、上記フッ化水素酸の濃度の増減と上記オゾン濃度又は活性酸素種の濃度の増減とを逆方向に制御するようにしたことを特徴とするものである。

【0028】また、この発明の半導体基板の処理方法

は、上記フッ化水素酸の濃度の増減と上記オゾン濃度又は活性酸素種の濃度の増減とを逆方向に繰り返すように制御することを特徴とするものである。

【0029】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、図中、同一の符号はそれぞれ同一又は相当部分を示す。

実施の形態1. 図1は、この発明の実施の形態1による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。図1において、5は半導体基板を洗浄あるいはエッチング処理するための処理槽、6は半導体基板の水洗槽、7は半導体基板の乾燥槽、8は処理槽5と水洗槽6と乾燥槽7を含む半導体基板の処理装置（あるいは洗浄装置と言ってもよい）である。

【0030】また、8aはオゾン濃度設定の信号経路、9はオゾン水に紫外線を照射する紫外線照射手段であり、オゾン濃度を制御するオゾン濃度制御手段でもある。9aはオゾン水の供給管、9bはリン酸などの薬液の供給管、10は純水にオゾン溶解させるためのエジェクタ、11はオゾンガス発生手段である。また、22は処理槽5に収納されたシリコンなどの半導体基板である。さらに、23はそれぞれ純水あるいはリン酸などの供給量を制御するバルブを示す。

【0031】この基板処理システムにおいては、基板処理装置8の中の処理槽5で、好適な例としてはリン酸供給ライン9bからの高温のリン酸薬液に、オゾン水供給ラインからのオゾン溶存水とを所定量混合して、半導体基板22を処理し、水洗槽6で薬液処理後の水洗を行い、乾燥槽7で水洗後の半導体基板の乾燥を行う。このように、この基板処理システムは、ディップ式でバッチ処理型のものである。

【0032】また、この基板処理システムは、オゾンガスをオゾンガス発生手段11にて発生させ、ポリオレフィン材の溶解膜を有するオゾン溶解用のエジェクタ10に導入し、エジェクタ10で純水中にオゾンガスを溶解させた後、紫外線照射手段9で紫外線照射を行ってオゾン水中のオゾン分解し、基板処理装置4に所定濃度のオゾン水を供給する機能を備えている。

【0033】このように、高温のリン酸でシリコン基板を処理することによって、従来では基板表面の荒れが発生していたが、この実施の形態のようにオゾン水を高温リン酸中に供給することによって、シリコン基板表面にシリコン酸化膜を形成させ、高温のリン酸に直接シリコン基板表面が曝されることを防止し、シリコン基板表面の荒れを防ぐことができる。

【0034】次に、そのオゾン水の供給方法について説明する。先に説明したように、従来では、図8に示したように洗浄装置1において、所望するオゾン濃度を設定した場合、オゾンガス発生手段2に濃度設定信号が伝えられ、オゾンガス発生手段2の放電電圧を変化させるこ

とでガス発生量をコントロールし、供給オゾン水濃度を制御していた。

【0035】これに対しこの実施の形態1では、基板処理装置4における所望オゾン濃度設定信号は信号経路8を通じて紫外線照射手段9に伝達され、紫外線照射量によってオゾン濃度が制御される。つまり、オゾンガス発生手段11からは常に一定量(最大量)のオゾンガスをエジェクタ10に導入して純水中に溶解させ、オゾン水として紫外線照射手段9に導入し、紫外線照射を行うことで、オゾン水中のオゾンを分解してオゾン濃度を設定濃度まで低下させて基板処理装置8に供給する。したがって、オゾンガス発生量を放電電圧で制御する必要が無く、電圧安定までに要していた時間は必要なくなり、オゾンガス発生手段11とオゾン溶解のためのエジェクタ10との距離も問題にならなくなる。

【0036】以上説明したように、この実施の形態1によれば、熱リン酸等の薬液を用いたエッチング処理によるシリコン基板表面の荒れやダメージを防止し、歩留まりを向上させることができる。また、紫外線照射によってオゾン濃度を短時間で制御することができ、スループットを向上させることができる。

【0037】実施の形態2。図2は、この発明の実施の形態2による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。図2において、12はワンバス型の基板処理装置としての半導体基板の処理槽、13は酸素ガス発生手段、14は酸素ガスを純水に溶解するためのエジェクタである。また、9は紫外線照射手段(オゾン含む活性酸素種の濃度制御手段)、9aはオゾンを含む活性酸素種の溶解水の供給ライン、9bは薬液の供給ライン、23はそれぞれ薬液あるいは純水の供給量を制御するバルブである。

【0038】この基板処理システムは、基板処理装置が一つの処理槽12で構成され、この一つの処理槽で薬液洗浄、エッチング処理(アンモニア、フッ化水素酸、塩酸、過酸化水素水の単独薬液または混合薬液処理)、ならびに水洗及び乾燥処理を行うことのできるワンバスタイプのパッチ式のものである。

【0039】また、この基板処理システムは、酸素ガス発生手段13で発生させた酸素をエジェクタ14で純水中に溶解させ酸素溶存水を生成し、紫外線照射手段9に導入して紫外線照射を行うことによってオゾン等の活性酸素種を生成させ、処理槽12に供給される純水もしくは薬液に、その活性酸素種を供給する機能を具備している。

【0040】一般的に、ワンバスタイプの基板処理装置(基板洗浄装置)で洗浄およびエッチング処理を行う場合、同一槽において薬液と純水をオーバーフロー置換するために、その置換時間が多槽式装置と比較してはるかに長くなる。また、処理温度を上げる必要がある場合には、薬液と温純水をオーバーフロー等の押し出しで置換

させているため、温水を供給することであらかじめ温度調節する必要がある。したがって、被洗浄物であるシリコン基板表面が長時間温水に曝され、基板表面の荒れが発生する。もちろん、薬液も純水との置換時間が必要なために、多槽式装置と比較すると長時間基板表面が薬液に曝されることになり、基板表面の荒れを引き起こすことは言うまでもない。

【0041】この基板処理システムでは、酸素発生手段13で発生させた酸素をエジェクタ14に導入し純水に溶解させ、酸素溶存純水を紫外線照射手段9に導入して紫外線を照射することによってオゾン含む活性酸素種を生成させ、処理槽12の純水/薬液供給口手前に導入するものである。その活性酸素種によってシリコン基板表面にシリコン酸化膜が形成され、温水や薬液に基板表面が直接曝されることがなく、ひいては表面荒れを防止することができる。また、オゾン等の活性酸素種濃度は紫外線照射手段9における紫外線照射量によって制御されるため、短時間で制御された所定濃度を得ることができ、スループットが向上する。

【0042】以上説明したように、この実施の形態2によれば、ワンバスタイプの処理装置でシリコン等の半導体基板表面が長時間温水に曝されても、あるいは薬液に曝されても、基板表面の荒れを発生させることが無く、歩留まりを向上させることができる。

【0043】実施の形態3。図3は、この発明の実施の形態3による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。図3において、15は半導体基板を枚葉毎に処理するスピントップの基板処理装置(基板洗浄装置といってもよい)、21は薬液または純水を噴射する噴射管、21は半導体基板22をホールドするステージである。なお、9は紫外線照射手段(オゾン濃度制御手段)、10はオゾン溶解用のエジェクタ、11はオゾンガス発生手段であり、これらは図1に示したものと同様のものである。

【0044】この基板処理システムは、好適な例としてフッ化水素酸とオゾン水を用いて、シリコン基板を洗浄・エッチングするための枚葉/スピントップの基板処理装置15を有している。この基板処理装置15においては、ステージ21が回転することによって被洗浄半導体基板22を回転させ、噴射管20から洗浄薬液や純水をスプレーすることによって洗浄する機能を持つ。

【0045】また、この基板処理システムは、オゾン発生手段11で発生したオゾンガスをエジェクタ10に導入し、純水中に溶解させた後、オゾン水として処理装置15に供給する。薬液供給ライン9bからは、フッ化水素酸が供給される。必要に応じて、フッ化水素酸にオゾン溶存水が混合される。なお、オゾン濃度調整はエジェクタ10の後に設けられている紫外線照射手段9による紫外線照射で溶存オゾンを分解することによって行っている。

【0046】次に、この実施の形態の基板処理システムを用いた基板処理方法あるいは基板洗浄方法の一例について説明する。図4は、この基板処理システムにおいて、フッ化水素酸およびオゾン水の濃度を経時的に変化させて処理した場合の濃度変化のグラフを示す。この基板処理システムでは、供給されるオゾン濃度をオゾン発生手段11における紫外線照射によってコントロールしているために、従来と異なり、オゾン濃度を自由に变化させることができる。

【0047】図4に示すように、洗浄を行う際、まず最初に、高濃度のオゾン水を供給し、徐々にオゾン濃度を低下させて供給する。一方、フッ化水素酸濃度は最初に低濃度のものを供給し、徐々に濃度を上昇させて供給する。これにより、最初はオゾン水による有機物除去を行ってシリコン酸化膜を生成させ、徐々に濃度が上昇するフッ化水素酸によってそのシリコン酸化膜を除去することができるため、有機不純物、無機不純物の除去が同一洗浄で可能になる。また、オゾンが添加されていることによって基板表面電位が変化し、金属不純物（例えば銅など）が付着しにくくなる。

【0048】以上説明したように、この実施の形態3によれば、有機不純物と無機不純物が同一洗浄で除去可能になるばかりでなく、従来問題になっていたフッ化水素酸洗浄後の金属不純物の付着が、オゾン添加により防止できるため、短時間で高性能な洗浄を行うことができる。これにより、スループットおよび歩留まりを向上させることができる。

【0049】実施の形態4。図5は、この発明の実施の形態4による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。図5において、16はフッ化水素酸によるシリコン半導体基板等の処理槽、17は半導体基板の水洗槽、18は半導体基板の乾燥槽、19は処理槽16と水洗槽17と乾燥槽18とを含む半導体基板の処理装置（あるいは洗浄装置と言ってもよい）である。なお、9は紫外線照射手段（オゾン濃度制御手段）、9aはオゾン水の供給ライン、9bはフッ化水素酸などの薬液供給ライン、10はオゾン溶解用のエジェクタ、11はオゾンガス発生手段であり、これらは図3に示したものと同様のものである。

【0050】この基板処理システムでは、薬液供給ライン9bからのフッ化水素酸に、オゾン水供給ライン9aからのオゾン溶存水を必要量混合して、処理槽16で薬液処理し、水洗槽17で薬液処理後の水洗を行ない、乾燥槽18で洗浄後の乾燥を行う。このようにこの基板処理システムの基板処理装置は、バッチ式でかつディップ式の処理装置である。

【0051】また、この基板処理システムは、オゾンガス発生手段11で発生させたオゾンガスをエジェクタ10に導入し純水中に溶解させた後、オゾン水として薬液（フッ化水素酸）処理槽16に供給する機能を持つ。ま

た、オゾンガスを溶解させるエジェクタ10と薬液処理槽16との間に紫外線照射手段9を具備し、オゾン濃度制御を行っている。

【0052】次に、この実施の形態の基板処理システムを用いた基板処理方法あるいは基板洗浄方法の一例について説明する。図6は、この基板処理システムにおいて、フッ化水素酸およびオゾン水の濃度を経時的に変化させて処理した場合の濃度変化のグラフを示す。この基板処理システムでは、供給されるオゾン濃度をオゾン発生手段11における紫外線照射によってコントロールしているために、オゾン濃度を自由に变化させることができる。

【0053】図6に示したように、オゾン濃度とフッ化水素酸濃度との変化が逆方向で、かつ繰り返して増減するように制御することによって、最終的な基板表面状態を完全な疎水性から完全な親水性まで幅広く制御することができる。例えば、時刻T1で表しているポイントで基板を薬液中から引き上げることで完全に疎水性になった基板表面が得られ、時刻T2で表すポイントで基板を薬液中から引き上げることで、オゾンによって生成するシリコン酸化膜に覆われた親水性表面が得られる。

【0054】以上説明したように、この実施の形態4によれば、洗浄後の最終の基板表面状態を制御することが可能になり、適応プロセスが広範囲にわたる。また、オゾン水による表面酸化とフッ化水素酸による酸化膜エッチングが交互に繰り返し行われることによって、汚染やダメージのない清浄な基板表面を得ることが可能になる。

【0055】実施の形態5。図7は、この発明の実施の形態5による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。図7において、9は紫外線照射手段（オゾン濃度制御手段）、10はオゾン溶解用のエジェクタ、11はオゾンガス発生手段であり、これらは図1で説明したものと同様のものである。また、12はワンバスタイプの半導体基板の処理装置（洗浄装置）としての処理槽であり、これは図2で説明したものと同様のものである。

【0056】この基板処理システムにおいて、処理槽12は、図2と同様に、一つの槽で薬液洗浄・エッチング処理、および水洗・乾燥処理を行うことのできるワンバスタイプのものである。エッチング処理の薬液としては、図示のように、アンモニア水、フッ化水素酸、塩酸、過酸化水素水等が単独薬液として、または混合薬液として、バルブ23の制御により供給される。また、これらの薬液は、必要に応じて、純水と混合される。

【0057】また、この基板処理システムは、オゾンガスをオゾンガス発生手段11にて発生させ、発生したオゾンを経由して薬液供給系ライン内に設けたエジェクタ10に導入することによって薬液に溶解させ、紫外線照射手段9で紫外線照射を行って薬液中のオゾンを分解し、洗浄装置に所定濃度のオゾン溶存薬液を供給する機能を備えて



いる。また、図示しないが、純水供給系ライン内に別のエジェクタを設け、発生したオゾンを経路10に溶解させ、紫外線照射手段9で紫外線照射を行って純水中のオゾンを経路11に分解し、洗浄装置に所定濃度のオゾン溶存純水を供給することもできる。

【0058】図8は、この発明の実施の形態1～5で用いることができるエジェクタ10の一例を示す図である。図8に示すように、エジェクタ10は外側パイプ10aの中にオゾンガス（あるいは酸素）を流通させ、その中に配置された複数の小径の内側パイプ10bに純水あるいは薬液を流通させる。小径の内側パイプ10bは、好ましくはポリオレフィンの溶解膜で形成されており、オゾンガス（あるいは酸素）が溶解膜のパイプ10bを透過して純粋又は薬液中に溶解させられる。また、この発明の実施の形態1～5で用いる紫外線照射手段9としては、例えば特開平1-228590号公報に開示されたようなものを改善して用いることができる。このようなものに、紫外線発生量あるいは照射量の制御手段を付加する。

【0059】次に、そのオゾン溶存薬液あるいはオゾン溶存水の供給方法について説明する。この実施の形態1では、基板処理装置12（基板洗浄装置）における所望オゾン濃度設定信号は信号経路8aを通過して紫外線照射手段9（オゾン濃度制御手段）に伝達され、紫外線照射量によってオゾン濃度が制御される。つまり、オゾンガス発生手段11からは常に一定量（最大量）のオゾンガスをエジェクタ10に導入して薬液中に溶解させ、オゾン溶存薬液として紫外線照射手段9に導入し、紫外線照射を行うことで、オゾン溶存薬液中のオゾンを経路12に分解してオゾン濃度を設定濃度まで低下させて基板処理装置12に供給する。したがって、オゾンガス発生手段とオゾン溶解のためのエジェクタとの距離も問題にならなくなる。

【0060】一般的に、ワンバスタイプの洗浄装置で洗浄・エッチング処理を行う場合、同一槽において薬液と純水をオーバーフロー置換するために、その置換時間が多槽式装置と比較してはるかに長くなる。また、処理温度を上げる必要がある場合には、薬液と温純水をオーバーフロー等の押し出しで置換させているため、温水を供給することであらかじめ温度調節する必要がある。したがって、被洗浄物であるシリコン基板表面が長時間温水に曝され、基板表面の荒れが発生する。もちろん、薬液も純水との置換時間が必要のために、多槽式装置と比較すると長時間基板表面が薬液に曝されることになり、基板表面の荒れを引き起こすことは言うまでもない。

【0061】これに対し、この基板処理システムでは、オゾン発生手段11で発生させたオゾンを経路10に導入し、処理時に使用する薬液に直接溶解させたり、あるいは水洗用の純水に溶解させたりして、生成し

たオゾン溶存薬液もしくは純水を紫外線照射手段9に導入して紫外線を照射することによって溶存オゾン濃度を調整し、処理槽12に導入するものである。そのオゾン濃度によってシリコン基板表面にシリコン酸化膜が形成され、基板表面の荒れを防止することができる。また、オゾン濃度は紫外線照射量によって制御されるため、短時間で制御された所定濃度を得ることができ、スループットが向上する。

【0062】以上説明したように、この実施の形態5によれば、ワンバスタイプの洗浄装置でシリコン等の半導体基板表面が長時間薬液に曝されても、あるいは温水に曝されても、基板表面の荒れを発生させることが無く、歩留まりを向上させることができる。

【0063】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、この発明の半導体基板の処理システムあるいは処理方法によれば、オゾンを経路10に溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して薬液又は純水中のオゾン濃度を制御し、このオゾン濃度が制御された薬液又は純水によってシリコンなどの半導体基板を処理・洗浄するようにしたので、オゾン作用により、基板表面が薬液あるいは温水に曝されることによる基板表面の荒れを防ぐことができる。

【0064】また、この発明の半導体基板の処理システムあるいは処理方法によれば、酸素を半導体基板処理用の薬液又は純水に溶解させ、この酸素が溶解した薬液又は純水に紫外線を照射して活性酸素種を発生させ、かつその活性酸素種の濃度を制御し、この活性酸素種の濃度が制御された薬液又は純水によってシリコンなどの半導体基板を処理・洗浄するようにしたので、活性酸素種作用により、基板表面が薬液あるいは温水に曝されることによる基板表面の荒れを防ぐことができる。

【0065】また、この発明の半導体基板の処理システムあるいは処理方法によれば、薬液あるいは純水中のオゾンあるいは活性酸素種の濃度制御手段として、紫外線の照射量を制御してオゾンあるいは活性酸素種の濃度を制御するようにしたので、オゾンあるいは活性酸素種の濃度を自由に、また、速やかに制御できるので、スループットを向上させることができる。

【0066】また、この発明の半導体基板の処理システムあるいは処理方法によれば、特に薬液にリン酸を用いる場合に、リン酸特に高温の熱リン酸が半導体基板に触れることによって、基板表面が荒れたりダメージを受けるのを防ぐことができる。

【0067】また、この発明の半導体基板の処理システムあるいは処理方法によれば、特に薬液にフッ化水素酸を用い、このフッ化水素酸の濃度変化とオゾン濃度変化とをフレキシブルに制御するようにしたので、有機不純物と無機不純物とを同一洗浄で除去することができ

【0068】また、この発明の半導体基板の処理システムあるいは処理方法によれば、オゾンあるいは活性酸素種の濃度とフッ化水素酸濃度が逆方向にかつ繰り返して増減するように制御するので、基板表面のダメージを取り除くことができる。また、洗浄後の基板の表面状態を自由に制御することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。

【図2】 この発明の実施の形態2による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。

【図3】 この発明の実施の形態3による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。

【図4】 この発明の実施の形態3による基板処理システムにおいて、フッ化水素酸およびオゾン水の濃度を経時的に変化させて処理した場合の濃度変化の図である。

【図5】 この発明の実施の形態4による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。

【図6】 この発明の実施の形態4による基板処理シ

テムにおいて、フッ化水素酸およびオゾン水の濃度を経時的に変化させて処理した場合の濃度変化の図である。

【図7】 この発明の実施の形態5による半導体基板の処理システムの構成を示す図である。

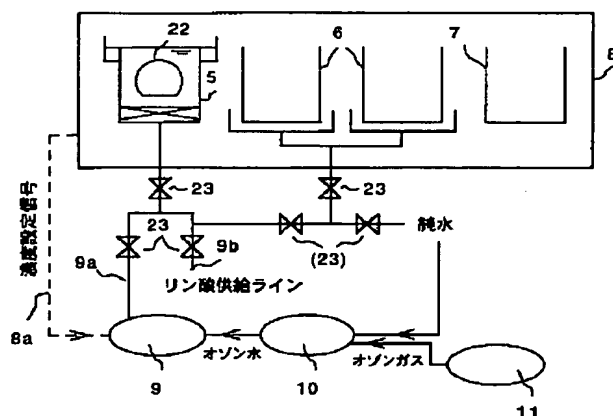
【図8】 この発明の実施の形態1～5で用いられるエジェクタの構造を示す図である。

【図9】 従来のオゾン添加機能を持つ洗浄システムの概略構成を示す図である。

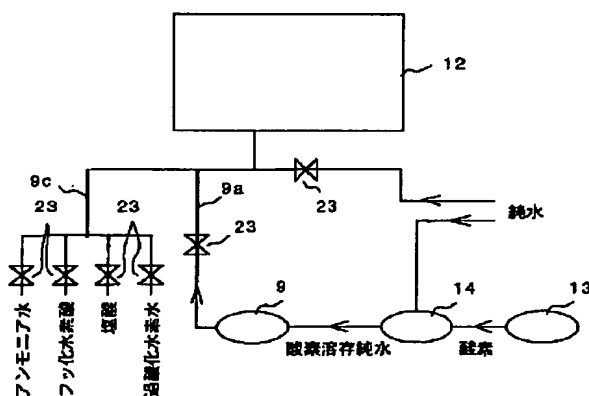
【符号の説明】

5 処理槽、6 水洗槽、7 乾燥槽、8 信号経路、9 紫外線照射手段（オゾン濃度制御手段）、10 オゾン溶解用のエジェクタ、10a 外側パイプ、10b 内側パイプ、11 オゾンガス発生手段、12 ワンバスタイプの処理槽、13 酸素発生手段、14 酸素溶解用のエジェクタ、15 枚葉/スピントップの処理槽、16 フッ化水素酸の処理槽、17 水洗槽、18 乾燥槽、19 処理装置（洗浄装置）、20 噴射管、21 ステージ、22 半導体基板、23 バルブ。

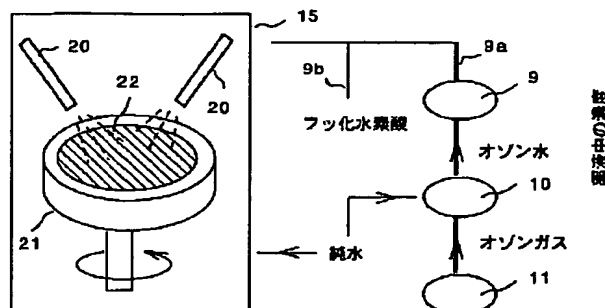
【図1】



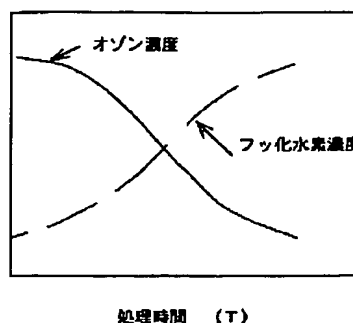
【図2】



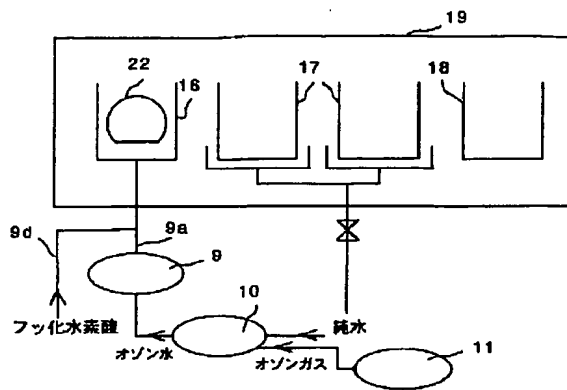
【図3】



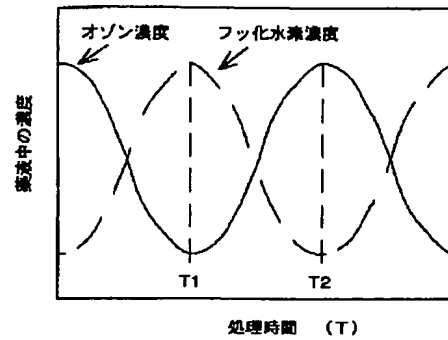
【図4】



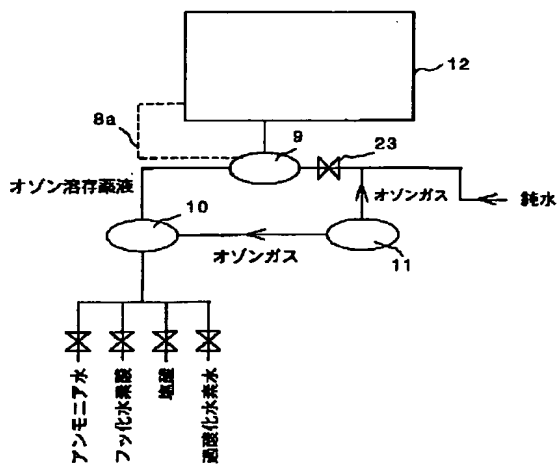
【図5】



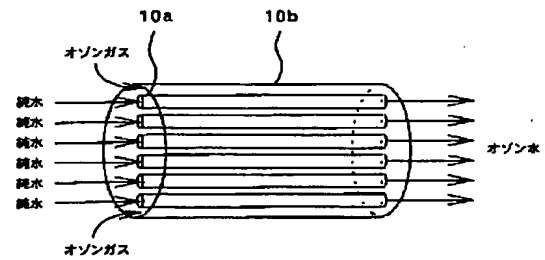
【図6】



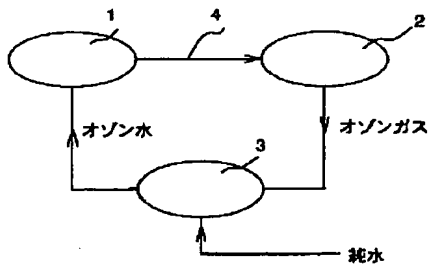
【図7】



【図8】



【図9】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**